

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08119602 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 05 . 96**

(51) Int. Cl

**C01B 3/38**  
**H01M 8/06**

(21) Application number: **06287187**

(22) Date of filing: **28 . 10 . 94**

(71) Applicant: **AQUEOUS RES:KK**

(72) Inventor: **TANIZAKI KATSUJI**  
**ISHIKO YUKIMOTO**

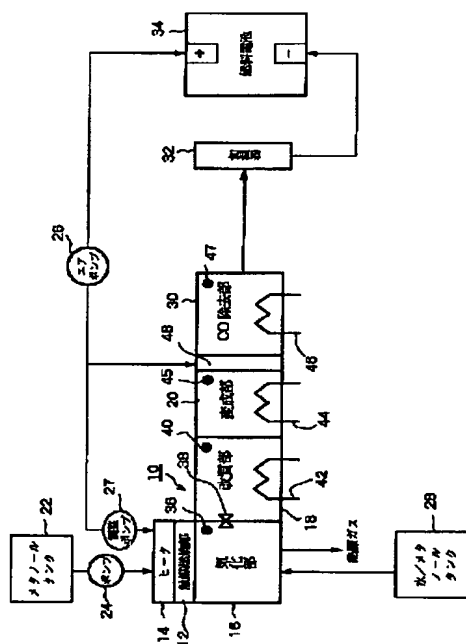
(54) **FUEL REFORMER**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve the starting property of a fuel reformer to be used in a fuel-cell generator and to make the reformer small in size and light in weight.

**CONSTITUTION:** A combustible material and air as a gaseous combustion improver are burned in a catalytic combustion part 12 to form a heat-source gas, and the gas is used in a vaporization part 16 to heat and vaporize a liq. fuel from a tank 28 to form a raw gas to be reformed. The temp. in the vaporization part is detected by a sensor 36, and the vaporization part is controlled in a specified temp. range, e.g. 600-700°C, by a controller. The high-temp. raw gas is introduced into a reforming part 18 and reformed with steam under the catalytic influence of a reforming catalyst into a reformed gas rich in hydrogen. Although the reforming reaction is endothermic, the necessary heat is supplied by the heat of the introduced gas, and the heat-exchanged raw gas is controlled to 42 is provided in the reforming part, and the reforming part is heated above the activation temp. by the heater in start-up, etc., in linkage with a sensor 40.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119602

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 B 3/38

H 0 1 M 8/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-287187

(22) 出願日 平成6年(1994)10月28日

(71) 出願人 591261509

株式会社エクス・リサーチ

東京都千代田区外神田2丁目19番12号

(72) 発明者 谷崎 勝二

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株

式会社エクス・リサーチ内

(72) 発明者 石子 超基

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株

式会社エクス・リサーチ内

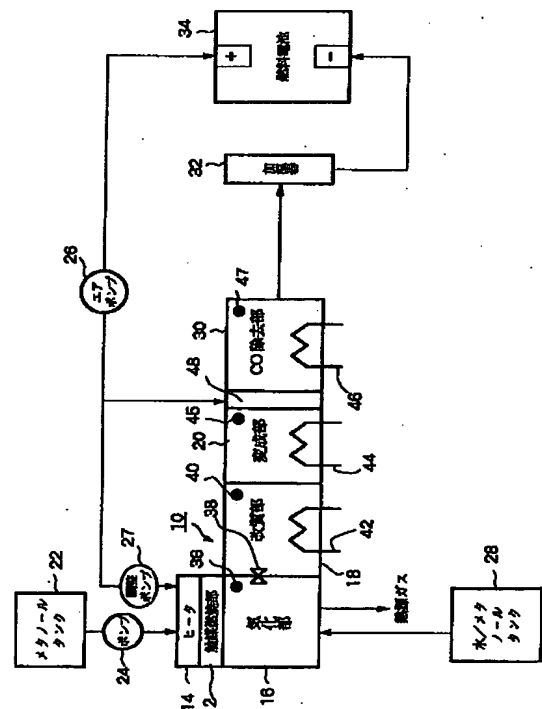
(74) 代理人 弁理士 ▲桑▼原 史生

(54) 【発明の名称】 燃料改質装置

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池発電装置に用いられる燃料改質装置の起動性を改善すると共に小型軽量化を実現する。

【構成】 触媒燃焼部12にて燃焼剤と助燃剤ガスとしての空気を燃焼させて熱源ガスを生成し、これを気化部16にて用いてタンク28からの改質液体燃料を加熱気化させて改質原料ガスを生成する。気化部内温度がセンサ36により検出され、コントローラ(50)により所定温度範囲、たとえば600～700℃に制御される。この高温の改質原料ガスが改質部18に導入され、改質触媒の下で水蒸気改質により水素リッチな改質ガスに変換される。改質反応は吸熱反応であるが、必要な吸熱量は改質原料ガスの持ち込み熱量によって賄われ、かつ、その熱交換後の改質原料ガスは改質反応の活性温度範囲である250～300℃に調整される。ヒータ42が改質部に設けられ、改質部内温度を検出するセンサ40と連動して、起動時等に改質部を活性温度以上に昇温させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃焼剤を酸素リッチな助燃剤ガスと共に燃焼させることにより熱源ガスを発生する燃焼部と、前記熱源ガスの熱によって炭化水素あるいはアルコール類と水とからなる改質液体燃料を加熱気化させて改質原料ガスを生成する気化部と、前記気化部からの改質原料ガスを改質触媒の下で水蒸気改質によって水素リッチな改質ガスに変換する改質部とを有してなり、更に、前記改質部内の温度を検出する改質部温度検出手段と、前記改質部温度検出手段により検出された前記改質部内温度が所定温度未満であるときに前記改質部を加熱すべく設けられる通電加熱手段と、前記気化部内の温度を検出する気化部温度検出手段と、前記気化部内の温度を前記所定温度よりも十分に高い温度範囲内に維持すべく前記燃焼部への前記燃焼剤および前記助燃剤ガスの供給量を制御する制御手段と、を有してなることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項 2】 前記通電加熱手段は、前記改質部を構成する改質触媒担持体に取り付けられる電極端子または前記改質部に隣接して設けられる発熱体と、前記電極端子または発熱体への通電加熱のための電流を供給する外部電源と、前記外部電源から前記電極端子または発熱体への通電を許容する電源スイッチと、からなるものと構成されることを特徴とする請求項 1 の燃料改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

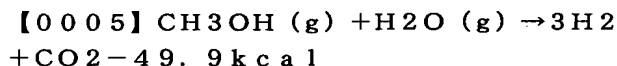
【産業上の利用分野】 本発明は燃料改質装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質の両側に燃料極と酸化極とを配し、これら燃料極と酸化極とにそれぞれ水素と酸素とを供給することによって電池反応を得る燃料電池発電装置において、発電効率を高め、大気汚染を防止するために、燃料極にはできるだけ水素リッチなガスを供給することが望まれる。

【0003】 このために、メタノール等の炭化水素またはアルコール類を主成分とする原燃料ガスを改質触媒の作用により改質して水素リッチな改質ガスを生成させる改質装置が開発されている。

【0004】 このような改質装置の一例が特開平 2-116604 号公報に示されている。この従来例による改質装置は、改質触媒機能を有する反応層と該反応層を加熱するための熱媒体流路が通過する加熱層とが交互に積層されてなるサンドイッチ構造を有している。反応層には、炭化水素と水蒸気とからなる燃料ガスが供給され、改質触媒上において以下の改質反応（吸熱反応）により水素リッチな改質ガスが製造される。



加熱層を通過する熱媒体としては、たとえば、気化部を

通過した後の熱源ガスが用いられる。すなわち、触媒燃焼部にメタノール等の加熱燃料を供給して触媒燃焼させ、得られた熱源ガスを気化部に供給して液体燃料を燃料ガスとし、その後の排ガス（300℃前後）を改質部の上記加熱層に通過させて改質ガスとの間で熱交換を行うことによって改質ガスを加熱するものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような燃料改質装置が所定の性能を発揮するのは 250～300℃の範囲であり、触媒燃焼で得た熱媒体を加熱層に通過させて反応層を加熱する従来技術では、起動後にこの温度域にまで昇温させるには長時間を要する欠点があった。

【0007】 また、反応層ごとに隣接して加熱層を設ける必要があるため、装置の大型化が余儀なくされていた。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明は上記した従来技術の問題点を解消し、燃料改質装置の起動性を改善すると共に軽量小型化を達成することを目的とする。

【0009】 この目的を達成するため、本発明では、従来技術では気化部における加熱と改質部における加熱の双方に使用されていた燃焼部からの熱源ガスを、気化部における加熱のみのために供給して気化部から改質部に導入される改質原料ガス温度を従来よりも高温状態とし、該気化部からの改質原料ガスの持ち込み熱量によって、改質部における改質反応（吸熱反応）に要する熱量が賄われるようにすることを提案する。

【0010】 たとえば、気化部で得られる気化ガス温度が従来の 300℃前後から 600～700℃の高温となるように、燃焼部からの熱源ガスを気化部に供給する。このような気化ガス温度とすることにより、改質反応に必要な吸熱量が賄われ、かつ、熱交換後の改質ガス温度が 250～300℃の最適温度に維持される。

【0011】 より具体的には、気化部内の温度を検出する温度検出手段を設置して、気化部温度が改質部における改質反応に適した温度（250～300℃）よりも十分に高い所定の温度範囲（たとえば 600～700℃）に常に維持されるよう、コントローラの制御により燃焼剤と助燃剤ガスとの混合比率を調整する。

【0012】 本発明の改質部には熱源を別途供給する必要がないため、従来の加熱層は不要となり、改質触媒を担持する反応部のみから改質部を構成することができる。

【0013】 起動時に反応温度であるたとえば 250℃にまで昇温させるために、改質部には通電加熱手段が設けられる。

【0014】 通電加熱手段としては、（1）耐熱ステンレス製の改質反応部構造体の電極端子に外部電源より電流を供給することにより、触媒担持プレートを電気抵抗

発熱させる、(2) ヒータを改質触媒反応部に挿入する、(3) 小型電熱器を反応部の外壁に設置する、等の手法が考えられるが、いずれにおいても、電源スイッチを備えた外部電源を別途設置し、改質部に設置された温度検出手段により検出された改質部温度がたとえば250℃に達した時点で電源が切れるよう、温度検出手段と電源スイッチとをコントローラにより連動させる。

【0015】以上より、本発明による燃料改質装置は、燃焼剤を酸素リッチな助燃剤ガスと共に燃焼させることにより熱源ガスを発生する燃焼部と、前記熱源ガスの熱によって炭化水素あるいはアルコール類と水とからなる改質液体燃料を加熱気化させて改質原料ガスを生成する気化部と、前記気化部からの改質原料ガスを改質触媒の下で水蒸気改質によって水素リッチな改質ガスに変換する改質部とを有してなり、更に、前記改質部内の温度を検出する改質部温度検出手段と、前記改質部温度検出手段により検出された前記改質部内温度が所定温度未満であるときに前記改質部を加熱すべく設けられる通電加熱手段と、前記気化部内の温度を検出する気化部温度検出手段と、前記気化部内の温度を前記所定温度よりも十分に高い温度範囲内に維持すべく前記燃焼部への前記燃焼剤および前記助燃剤ガスの供給量を制御する制御手段と、を有してなることを特徴とする。

【0016】前記通電加熱手段は、前記改質部を構成する改質触媒担持体に取り付けられる電極端子または前記改質部に隣接して設けられる発熱体と、前記電極端子または発熱体への通電加熱のための電流を供給する外部電源と、前記外部電源から前記電極端子または発熱体への通電を許容する電源スイッチと、からなるものとして構成することができる。前記電源スイッチは、前記改質部温度検出手段により検出された改質部内温度に応じて開閉制御される。この電源スイッチの開閉制御は、前記燃焼部への前記燃焼剤および前記助燃剤ガスの供給量を制御する制御手段が併せて行うように構成することができる。

#### 【0017】

【作用】気化部内の温度が改質反応最適温度(250～300℃)よりも十分に高い温度範囲(たとえば600～700℃)に維持され、これにより該高温の改質原料ガスが気化部から改質部に導入されるため、改質原料ガス自体が持つ熱量で改質反応に必要な吸熱量を賄うことができる。したがって熱源ガスを改質部に導入する必要がなくなり、改質部を改質触媒担持体のみで構成することができるため、装置の小型軽量化がなされる。改質部にはヒータ等の通電加熱体が設けられ、起動時に迅速に活性温度にまで昇温される。

#### 【0018】

【実施例】図1は本発明の一実施例による燃料改質装置10を用いた燃料電池発電装置のシステム構成を示している。

【0019】燃料改質装置10の触媒燃焼部12には、液体メタノールがタンク22からポンプ24により導入されると共に、エアポンプ26からの空気が助燃剤ガスとして調整ポンプ27により導入され、該触媒燃焼部12に充填される燃焼触媒上で液体メタノールを燃焼することによって熱源ガスを生成する。ヒータ14は、該燃焼触媒を活性温度まで加熱するために設けられている。なお、熱源は上記に特定されるものではなく、たとえば、空気を助燃剤ガスとして水素ガスや液体メタノールをバーナーで燃焼させて熱源ガスを生成してもよい。熱源ガスは、後述する気化部16における気化反応により600～700℃の改質原料ガスを得るための熱量を与えた後、気化部16から外気に排出される。

【0020】改質原料であるメタノールおよび水の混合液体燃料(混合比1:1～1:4)はタンク28に収容されており、該タンクより気化部16に導入される。該気化部にて順次気化された改質原料ガスは、導入バルブ38を介して、隣接する改質部18の改質触媒上に導入されて、改質反応( $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ )により水素リッチな改質ガスが生成される。改質反応の活性温度範囲は250～300℃である。なお、タンク28中の混合液体燃料を直接気化部16に導入するに代えて、後述する一酸化炭素除去部30に担持される選択酸化触媒を冷却するための冷媒として該一酸化炭素除去部の冷却層に通過させた後に気化部16に導入するようにしてもよい。また、気化部16には、気化部内温度を検出するための気化部温度センサ36が設けられる。

【0021】改質部18は改質触媒の担持体であり、たとえばCu/Znからなる改質触媒が含浸、溶射、電着、スパッタ、塗布等により改質部構造体に担持されている。より具体的には、改質触媒を両面に担持した導電性金属プレートとを並設して改質部構造体とすることができる。あるいは改質部構造体の各改質ガス通路内に直系2～3mmのアルミナビーズ表面に上記改質触媒を担持したものを充填してもよい。改質部18には、改質部内温度を検出するための改質部温度センサ40が設けられる。また、改質部18内を昇温させるための通電加熱体としてヒータ42が設けられる。

【0022】改質触媒の下で改質反応を受けて生成される改質ガスは水素リッチなものではあるが、余剰水蒸気、二酸化炭素および微量(1%程度)の一酸化炭素が含まれている。改質ガス中の一酸化炭素は、燃料電池34の燃料極において電極上の触媒(Pt)を被毒するため、100ppm以下に低減する必要がある、このために、図示システムにおいては、変成部20における変成反応および一酸化炭素除去部30における選択酸化反応により改質ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減させるように構成している。

【0023】すなわち、変成部20は改質部18の下流

側に隣接して接合されており、変成部20において、第一段階の一酸化炭素低減処理として、変成触媒の下での変成反応( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )により一酸化炭素が除去され、改質ガス中の一酸化炭素濃度が0.5%程度にまで低減される。

【0024】変成反応の活性温度範囲は150~230℃であり、起動時に変成部を活性温度にまで昇温させるための加熱源としてヒータ44が設けられる。この場合には、変成触媒を担持した触媒担持層の積層体よりなる積層構造体として変成部20を構成することができる。また、変成部20にはその内部温度を検出するための変成部温度センサ45が設けられる。

【0025】変成部20における変成反応を経た改質ガスは、エアマニホールド48にてエアポンプ26からの空気と混合された後、一酸化炭素除去部30に導入される。一酸化炭素除去部30は、触媒充填層と冷媒が通過せしめられる冷却層とが交互に積層された積層構造体とされ、あるいは、一つの触媒充填体の周囲に冷媒が流れる冷却管が配されるように構成することができる。触媒充填層に充填される酸化触媒としては、粒状のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等の担体にPtあるいはRu、Pd、Rh等の貴金属を担持させたものが用いられる。

【0026】上記酸化触媒は、その活性温度域(70~200℃)において、一酸化炭素を優先的に酸化させる反応( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ )を活性化するので、改質ガス中の含有一酸化炭素濃度を低減させることができる。

【0027】一酸化炭素除去部30には、起動時に酸化触媒を上記活性温度まで昇温させるための加熱源としてヒータ46が設けられる、また、一酸化炭素除去部内の温度を検出する一酸化炭素除去部温度センサ47が設けられる。

【0028】一酸化炭素除去部30において含有一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減された改質ガスは、恒温水槽およびヒーターよりなる加湿器32に導入された後、固体高分子電解質型燃料電池34の燃料極(−)に供給される。加湿器32において改質ガスが冷却されると共に加湿されるので、燃料電池が50~100℃の最適作動温度域に保持され、かつ、電解質膜に水分補給がなされてその湿潤状態が維持される。燃料電池34の酸化極(+)には酸化剤ガスとしての空気がエアポンプ26から供給される。

【0029】次に図2を参照して燃料改質装置10の動作制御について説明する。

【0030】気化部温度センサ36、改質部温度センサ40、変成部温度センサ45および一酸化炭素除去部温度センサ47によってそれぞれ検出された温度を示す信号は、コントローラ50に入力される。改質部温度センサ40からの入力信号によって改質部18がその活性温度に達していないこと(250℃未満であること)が知

られたとき、コントローラ50は、コンデンサあるいはバッテリー等の外部電源(図示せず)からの電流をヒータ42に流すようヒータ電源スイッチ41をONにする。改質部18の温度が250℃に達したとき、コントローラ50は、ヒータ電源スイッチ(図示せず)をOFFにすると共に、導入バルブ38を開いて気化部16から改質原料ガスを改質部18に導入させる。その後、改質部内の温度が250℃を境として上下することにヒータ電源スイッチがON/OFF制御される。

10 【0031】コントローラ50は、気化部16の内部温度を常に600~700℃に維持するように制御する。気化部温度センサ36からの入力信号によって気化部内温度が上記温度範囲から外れていることが知られたとき、コントローラ50は、気化部内の温度が上記温度範囲内となるように、燃焼剤を供給するポンプ24および助燃剤としての空気を供給する調整ポンプ27の吐出量を制御する。気化部内の温度が上記範囲に維持されることにより、開かれている導入バルブ38を介して改質部18に導入される改質原料ガスの持ち込み熱量によつて、改質反応のための吸熱量が補われる。

20 【0032】また、コントローラ50は、変成部温度センサ45からの入力信号を受けて変成部20をその活性温度域(150℃以上)に維持するようヒータ44に対する電源スイッチ(図示せず)をON/OFF制御すると共に、一酸化炭素除去部温度センサ47からの入力信号を受けて一酸化炭素除去部30をその活性温度域(70℃以上)に維持するようヒータ46に対する電源スイッチ(図示せず)をON/OFF制御する。

30 【0033】なお、図示実施例では、燃料改質装置10の起動直後や断続運転時において、変成部20および一酸化炭素除去部30をそれらの活性温度以上に昇温させるための加熱源としてヒータ44、46が設けられているが、気化部16から排出される熱源ガスを変成部20および一酸化炭素除去部30に順次導入して加熱源として用いてもよい。この場合のシステム構成例が図3に示されている。図3において図1と共通する部分、要素については同一の符号を付してそれらの説明を省略する。

40 【0034】触媒燃焼部12で生成された熱源ガスは、気化部16において液体燃料を加熱気化して改質原料ガスを生成するための気化熱を与えた後、変成部20の底部等に接合された熱源ガスマニホールド51に導入される。変成部温度センサ45によって変成部20内の温度がその活性温度域(150℃以上)に達していないことが知られたとき、コントローラ50の制御によって開閉バルブ52が開かれ、該バルブを介して熱源ガスマニホールド51から変成部20内に導入される熱源ガスにより変成部20が昇温される。変成部温度が150℃に達したとき、コントローラ50は開閉バルブ52を閉じるよう制御する。

50 【0035】更に、熱源ガスは変成部20から、一酸化

炭素除去部30の頂部等に接合された熱源ガスマニホールド53に導入される。一酸化炭素除去部温度センサ47によって一酸化炭素除去部30内の温度がその活性温度域(70℃以上)に達していないことが知られたとき、コントローラ50の制御によって開閉バルブ54が開かれ、該バルブを介して熱源ガスマニホールド53から一酸化炭素除去部30内に導入される熱源ガスにより一酸化炭素除去部30が昇温される。一酸化炭素除去部温度が70℃に達したとき、コントローラ50は開閉バルブ54を閉じるよう制御する。熱源ガスは、一酸化炭素除去部30から外気に排出される。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明によれば、改質部における改質反応に必要な吸熱量が気化部から導入される高温の改質原料ガスの放熱量によって賄われるため、改質部に熱媒体を通過させる加熱層を設ける必要がなくなり、改質触媒担持層のみを積層させて改質部を構成することが可能となり、燃料改質装置を小型軽量化することができる。

【0037】また、改質部に通電加熱体を設けたため短時間内に改質部内温度を改質触媒の活性温度にまで昇温させることが可能となり、装置の起動性が大幅に改善される。

\*

#### \*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による燃料改質装置を含んで構成される固体高分子電解質型燃料電池の概略システム構成図である。

【図2】図1における燃料改質装置に関連する各要素の制御システムを示す説明図である。

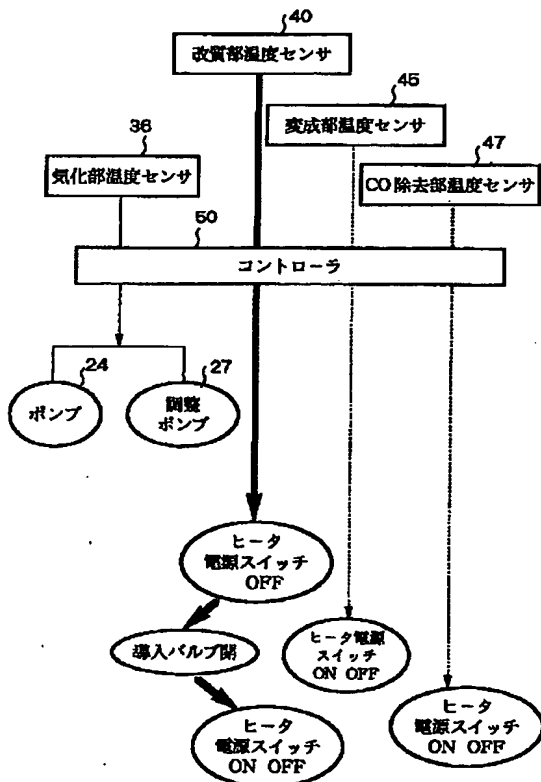
【図3】図1の変形例を示す概略システム構成図である。

【図4】図3における燃料改質装置に関連する各要素の制御システムを示す説明図である。

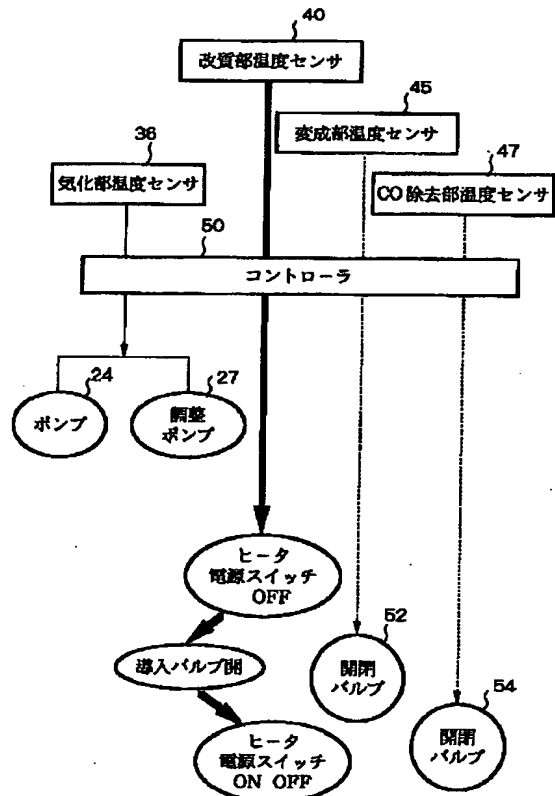
#### 【符号の説明】

- 10 燃料改質装置
- 16 気化部
- 18 改質部
- 24 ポンプ
- 27 調整ポンプ
- 34 燃料電池
- 36 気化部温度センサ
- 38 導入バルブ
- 40 改質部温度センサ
- 42 ヒータ
- 50 コントローラ

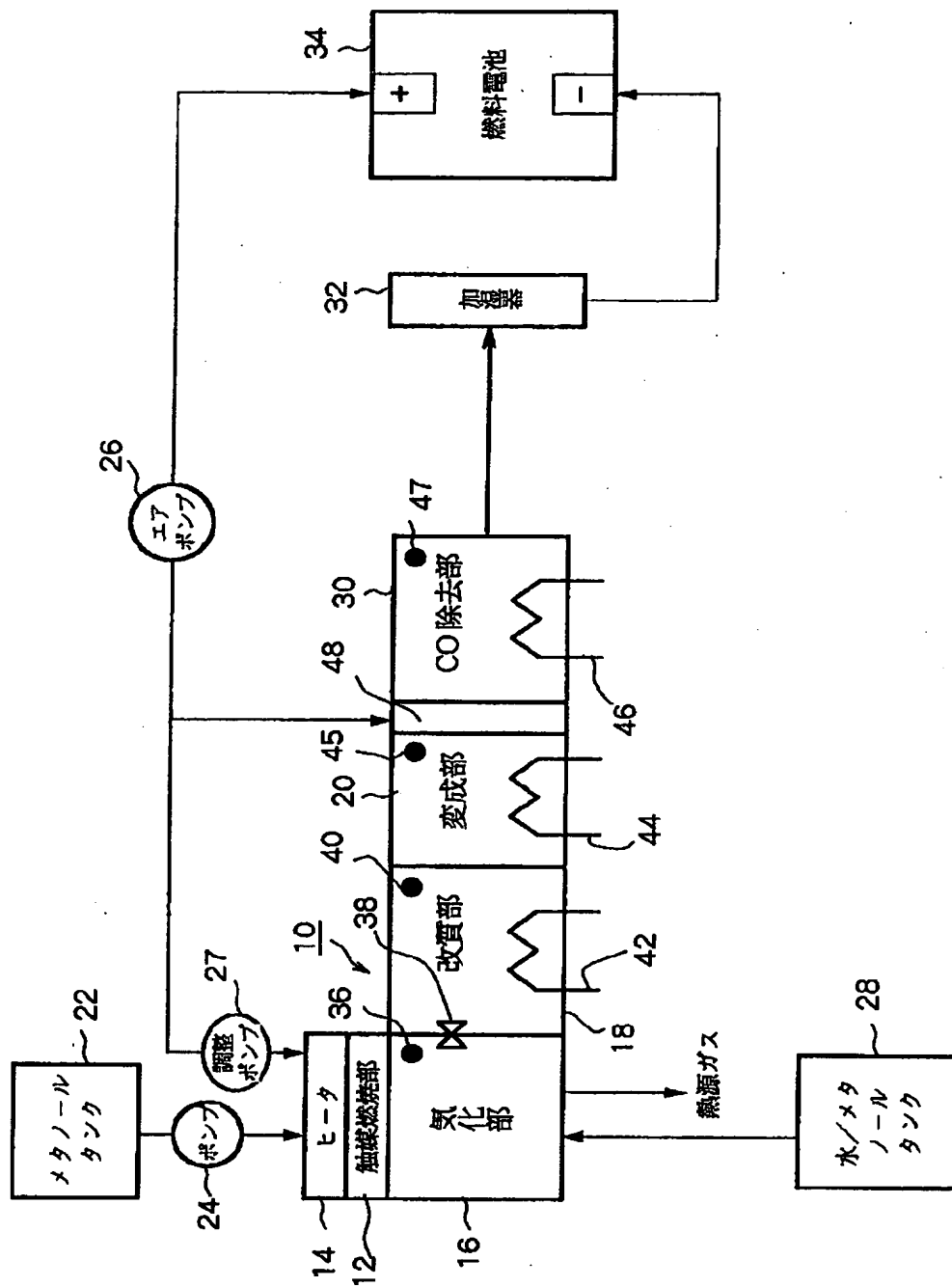
【図2】



【図4】



【図1】



【図3】

